

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011554 A1

(51) 国際特許分類: C08L 83/02, C09D 183/02, B01J 35/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009374

(22) 国際出願日: 2003年7月24日 (24.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-218248 2002年7月26日 (26.07.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市大字門真 1048番地 Osaka (JP). 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 辻本 光 (TSUJIMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市大字門真 1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 田丸 博 (TAMARU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市大字門真 1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 高濱 孝一 (TAKAHAMA, Kouichi) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市大字門真 1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 田中 啓介 (TANAKA, Keisuke) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 田中 博一 (TANAKA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社

内 Osaka (JP). 尾花 茂樹 (OBANA, Shigeki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 西川 恵清, 外(NISHIKAWA, Yoshikiyo et al.); 〒530-0001 大阪府 大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCATALYST-CONTAINING SILICONE RESIN COMPOSITION, AND COATED ARTICLE HAVING CURED COATING FILM THEREFROM

(54) 発明の名称: 光触媒含有シリコン樹脂組成物及び同組成物の硬化被膜を有する被覆品

(57) Abstract: A photocatalyst-containing silicon resin composition which contains TiO_2 , a compound containing a Zr element, a hydrolyzable silicone resin and a Si element containing compound containing SiO_2 particles, wherein the content of the compound containing a Zr element in terms of an oxide is 0.005 to 0.1 parts by weight relative to 1 part by weight of TiO_2 , the content of the Si element containing compound in terms of an oxide is 0.5 to 6.0 parts by weight relative to 1 part by weight of TiO_2 , and the content of SiO_2 particles is 0.1 to 3 parts by weight relative to 1 part by weight in terms of an oxide of the hydrolyzable silicone resin. The composition allows the formation of a coating film exhibiting high photocatalytic activity, good durability and high transparency by the firing at a relatively low temperature (for example, ca. 100°C).(57) 要約: 比較的低温(例えば、約100°C)での焼成により、高い光触媒作用と、耐久性と、透明性の高い被膜を形成可能な光触媒含有シリコン樹脂組成物を提供する。この組成物は、 TiO_2 と、Zr元素含有化合物と、加水分解性シリコン樹脂および SiO_2 粒子を含有するSi元素含有化合物とを含む。Zr元素含有化合物の酸化物換算での含有量は、1重量部の TiO_2 に対して0.005~0.1重量部である。Si元素含有化合物の酸化物換算での配合量は、1重量部の TiO_2 に対して0.5~6.0重量部である。 SiO_2 粒子の含有量は、酸化物換算での1重量部の加水分解性シリコン樹脂に対して0.1~3重量部である。

明 細 書

光触媒含有シリコーン樹脂組成物及び同組成物の硬化被膜を有する被覆品

技術分野

- 5 本発明は、高い光触媒性及び耐久性を有する被膜を比較的低温で形成可能な光触媒含有シリコーン樹脂組成物および同組成物の硬化被膜を有する被覆品に関するものである。

技術背景

- 10 チタニアに代表される光触媒に励起波長（例えば400nm）の光（紫外線）が照射されると正孔（ホール）が生成され、この正孔が周囲に存在するOH⁻（水酸化物イオン）などから電子を奪うことによって非常に不安定な状態のOHラジカル（活性酸素）が生成される。このOHラジカルは有機物を酸化分解することができるため、光触媒を基材表面にコーティングすればその表面に付着した汚れ成分（例えば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄効果、アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果、大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果、防かび効果等が期待される。

- 20 また、光触媒を含有する被膜を基材表面に形成すれば、OHラジカルが被膜表面に付着した有機物等を分解除去するので、被膜表面に対する水の接触角が低下して親水性（水濡れ性）が向上するという効果もある。この親水性向上により、屋内の部材においては、ガラスや鏡が水滴で曇りにくい防曇効果が期待され、屋外部材においては付着した汚れが雨水によって洗浄される防汚効果が期待される。さらに、光触媒作用による帯電防止機能も期待できる。

- 25 このような光触媒を基材表面に付与する場合、シリコーンレジンの主成分とし、光触媒を含有してなる組成物を基材表面に塗布し、加熱硬化させて被膜を形成する方法が知られている。

 この種の組成物としては、例えば、特開2001-146573号公報において、シリコーンレジンとシリカやチタニア等の無機フィラーとを含有するコー

ティング組成物の使用が提案されている。このシリコーンレジン、4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物と、2官能又は3官能アルコキシシランとの重合物である。このコーティング組成物を基材に塗布し、焼成することにより光触媒を含有する被膜を得ることができる。しかしながら、この手法では、焼成を250～350℃の高温で行う必要があるため、被膜が形成されるべき基材の種類が制限されるという問題がある。このため、より低温で焼成可能な組成物が望まれている。

また、特開平9-328336号公報には、光触媒活性を有する被膜を形成するための組成物が記載されている。この組成物は、(1)平均粒子径100nm未満のチタニア微粒子と、(2)Zr元素含有化合物と、(3)Si元素含有化合物とを含み、酸化物換算の重量比が(2)/(1)で0.02～0.5、(3)/(1)で0.2～2.5である。この組成物によれば、光触媒活性、機械的強度及び耐薬品性が優れた被膜を形成することができる。しかしながら、この組成物においても、基材に塗布した後、高温(例えば、650℃)で熱処理されており、基板には、この熱処理に耐える耐熱性が要求される。

さらに、特開2002-161238号公報には、シリコーンレジンと、有機金属化合物とを含有するコーティング材組成物が記載されている。この有機金属化合物は、一般式： $R^1_m M(OR^2)_n$ で表され、MはTi、Al、ZrおよびZrAlからなる群から選択される少なくとも1種の金属を示し、 R^1 および R^2 は同一又は異種の1価の有機基または水素元素を示し、nおよびmは0または正の整数でその合計(n+m)は金属Mの価数に等しい。また、この組成物には必要に応じてシリカ、アルミナ、光触媒作用を有するチタニア等の無機フィラーが添加される。この組成物によれば、従来と同等の防汚性および親水性を維持しつつ耐水性および耐アルカリ性にも優れた被膜を形成できる。しかしながら、この組成物においても、基材に塗布した後、高温(例えば、300℃)で熱処理されている。

このように、熱処理温度を下げてもより広い分野への光触媒作用の利用を可能にする観点から、従来の光触媒を含有する組成物には依然として改善の余地がある。

発明の開示

従って、本発明の主たる目的は、比較的低温（例えば、約100℃）での焼成により、高い光触媒作用と、耐久性と、透明性の高い被膜を形成可能な光触媒含有シリコン樹脂組成物を提供することにある。

- 5 すなわち、この光触媒含有シリコン樹脂組成物は、 TiO_2 と、Zr元素含有化合物と、加水分解性シリコン樹脂および SiO_2 粒子を含有するSi元素含有化合物とを含み、Zr元素含有化合物の酸化物換算での含有量が1重量部の TiO_2 に対して0.005～0.1重量部であり、Si元素含有化合物の酸化物換算での配合量が1重量部の TiO_2 に対して0.5～6.0重量部であり、
10 SiO_2 粒子の含有量が酸化物換算での1重量部の加水分解性シリコン樹脂に対して0.1～3重量部であることを特徴とする。

上記した本発明の組成物において、Zr元素含有化合物の含有量は、0.005～0.02重量部であることがさらに好ましい。この場合は、被膜の耐水性、耐アルカリ性、耐摩耗性、耐久性等の性能を更に向上することができる。

- 15 また、上記した本発明の組成物において、 SiO_2 粒子は、平均粒子径60nm以下のコロイダルシリカを含むことが好ましい。この場合は、被膜の耐摩耗性、外観等の性能をさらに改善することができる。

- 本発明のさらなる目的は、上記した光触媒含有シリコン樹脂組成物を加熱硬化させて得られる硬化被膜、および同組成物を加熱硬化させて得られる硬化被
20 膜を有する被覆品を提供することにある。

 本発明のこれらの及び更なる目的及び長所は、以下に説明する発明の最良の実施形態から明確になるだろう。

発明を実施するための最良の実施形態

- 25 本発明の好ましい実施の形態を以下に詳細に説明する。

 本発明に係る光触媒含有シリコン樹脂組成物は、 TiO_2 、Zr元素含有化合物及びSi元素含有化合物を必須成分として含有する。Si元素含有化合物は、少なくとも加水分解性シリコン樹脂と SiO_2 粒子とを含有する。Zr元素含有化合物の酸化物換算（ ZrO_2 換算）での含有量は、1重量部の TiO_2 に

対して0.005~0.1重量部である。Si元素含有化合物の酸化物換算（SiO₂換算）での配合量は、1重量部のTiO₂に対して0.5~6.0重量部である。また、Si元素含有化合物中において、酸化物換算（SiO₂換算）した加水分解性シリコン樹脂の1重量部に対して、SiO₂粒子の含有量は0.1~3重量部である。

このように配合量が調製された組成物を基材に塗布して硬化させることにより、自己洗浄効果、消臭効果、抗菌効果、防かび効果、防曇効果、防汚効果等の高い光触媒性を有し、親水性に加えて優れた外観、耐久性、耐アルカリ性を有する被膜を得ることができる。また、この被膜は、室温から200℃の比較的低温で乾燥/硬化させることができる。

TiO₂としては、平均粒径が80nm以下のものを用いることが好ましい。優れた光触媒活性を維持できると共に、被膜の耐摩耗性を一層改善することができる。尚、TiO₂の平均粒径の下限は特に制限されないが、5nm以上とすることが好ましい。同組成物を塗布する際にTiO₂の凝集を防止して光触媒が均一に分散した塗布膜を基板上に提供することができる。

Zr元素含有化合物の含有量が0.005重量部に満たないと耐水性、耐アルカリ性、耐摩耗性、耐久性等の性能が十分に得られず、0.1重量部を超えると組成物のゲル化、凝集が発生したり、膜外観の低下や光触媒性の低下を招くおそれがある。一方、Si元素含有化合物の含有量が0.5重量部に満たないと十分な膜強度が得られず、6.0重量部を超えると十分な光触媒性が得られなくなる。更に、SiO₂粒子の含有量が0.1重量部に満たないと光触媒性能が低下し、3重量部を超えると光触媒性能が低下すると共に膜強度も低下する。

尚、耐水性、耐アルカリ性、耐摩耗性、耐久性等の性能をさらに改善するため、Zr元素含有化合物の酸化物換算（ZrO₂換算）での含有量を1重量部のTiO₂に対して0.005~0.02重量部、特に0.005~0.018重量部とすることが好ましい。

また、SiO₂粒子として、平均粒子径が60nm以下のコロイダルシリカを用いる場合は、耐摩耗性及び外観を一層改善することができる。SiO₂粒子の平均粒子径の下限は特に制限されないが、5nm以上とすることが好ましい。

同組成物を塗布する際の SiO_2 の凝集を防止することにより、組成物の高い安定性を確保するとともに、被膜の良好な耐摩耗性を得ることができる。

本発明の必須成分である加水分解性シリコーン樹脂は、バインダー樹脂及び造膜成分として用いられる成分である。尚、加水分解性シリコーン樹脂の形態は

5 特に限定されず、溶液状のものでも分散液状のものでも良い。

加水分解性シリコーン樹脂としては、次の一般式(1)に示される加水分解性オルガノシラン、又はその(部分)加水分解物を用いることができる。



上記式(1)中で、 R^3 は置換若しくは非置換の炭化水素基であって単結合
10 で Si 原子と結合するもの(1価の炭化水素基)を示し、複数ある場合には同一のものでも異種のものでも良い。 p は0~3の整数である。また、 X は、加水分解性基を示し、複数ある場合には同一のものでも異種のものでも良い。

R^3 としては、例えば、炭素数1~8の置換若しくは非置換の1価の炭化水素基を用いることが好ましい。 R^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、
15 ロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基等のシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；クロロメチル基、 γ -クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基とのハロゲン
20 置換炭化水素基； γ -グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 γ -メルカプトプロピル基等の置換炭化水素基等を挙げることができる。これらのなかでも、合成のし易さあるいは入手のし易さから、炭素数1~4のアルキル基及びフェニル基が好ましい。尚、アルキル基のうち、炭素数3以上のものについては、 n -プロピル基、 n -ブチル基等のように直鎖状のもので
25 あってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基等のように分岐を有するものであっても良い。

上記式(1)中で、 X としては、同一又は異種の加水分解性基であれば特に限定されないが、例えばアルコキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基等が挙げられる。すなわち、加水分解性オルガノシランの

具体例としては、一般式(1)中の p の値が0~3の整数であるモノー、ジー、トリー、テトラーの各官能性のアルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、二ノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類などが挙げられる。これらの中でも、合成のし易さ或いは入手のし易さから、 X がアルコキシ基(OR)であるアルコキシシラン類であることが好ましい。

また、アルコキシ基のなかでも、そのアルキル基(R)の炭素数が1~8のものであることが好ましく、この場合、入手のし易さ、加水分解性シリコーン樹脂の調製のし易さに加えて、組成物を塗布/硬化させる際に縮合反応がおりやすく、その結果硬度の高い被膜を形成することができる。このアルコキシ基中の炭素数が1~8のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。このアルコキシ基中のアルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、 n -プロピル基、 n -ブチル基等のような直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基等のように分岐を有するものであっても良い。

また、加水分解性シリコーン樹脂として、上記のような加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解物を用いる場合には、加水分解性オルガノシランと水を反応させる必要がある。この場合、アルコキシ基(OR)等の加水分解性基に対する水(H_2O)のモル当量比(H_2O/X 、又は H_2O/OR)は、好ましくは0.3~5の範囲、より好ましくは0.35~4の範囲、特に好ましくは0.4~3.5の範囲である。この値が0.3に満たないと、加水分解が十分に進行せずに、硬化被膜が脆くなるおそれがあり、また5.0を超えると、得られる加水分解性シリコーン樹脂が短時間でゲル化する傾向にあり、組成物の貯蔵安定性が低下するおそれがある。

また、加水分解性オルガノシランとしてアルコキシシラン類を用い、これを(部分)加水分解する場合は、必要に応じて触媒を用いることが好ましい。このような触媒としては、製造にかかる時間を短縮する観点から、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、シメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グル

タール酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸；塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸；酸性コロイダルシリカ、酸化チタニアソル等の酸性ソル状フィラー等を使用することが好ましい。このような触媒は単独又は二種以上を組み合わせる用いることができる。加水分解は、必要に応じて加温した条件、例えば40～100℃で行うことができる。

また（部分）加水分解は、必要に応じて溶媒の存在下で行っても良い。このような溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪酸アルコール；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール及びその誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール及びその誘導体；並びにジアセトンアルコール類等の親水性有機溶媒を使用することができる。このような溶媒を単独又は二種以上組み合わせる用いることができる。また、このような親水性有機溶媒に加えて、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の一種もしくは二種以上を組み合わせる用いることができる。

触媒反応を促進するためには、例えば、アルキルチタン酸塩、オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレート、ジオクチル錫ジマレート等のカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン類、酢酸テトラメチルアンモニウム等のカルボン酸4級アンモニウム塩、アミン類、アミン系シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物、アルカリ触媒、チタニウム化合物等を用いることができる。これらのものは、被膜形成時の加水分解性シリコーン樹脂の重縮合の触媒としても作用し、被膜の硬化を促進する作用もある。

このようにして得られるアルコキシシラン類の（部分）加水分解物の分子量は、特に制限されるものではないが、例えば、重量平均分子量が500～1000の範囲であることが好ましい。この重量平均分子量が500に満たないと（部

分) 加水分解物が不安定となるおそれがあり、1000を超えると十分な被膜硬度を保てなくなるおそれがある。

また、本発明の必須成分であるZr元素含有化合物は、これを組成物中に配合することにより、膜形成時の脱水、脱アルコールによる縮合反応を促進して、
5 被膜の架橋密度を高めたり、基材との密着性を改善したり、被膜硬度を高める。また、被膜の疎水性、耐水性、耐アルカリ性の改善にも寄与する。

Zr元素含有化合物としては、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアセテート化合物等が挙げられる。特に、 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 及び $Zr(OC_4H_9)(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)_2$
10 の少なくとも一方を用いると、膜形成を室温から約200℃の比較的低い温度で行っても、得られた被膜は高い光触媒性と耐久性を示す。

また、本発明の必須成分である TiO_2 は、光触媒として配合される。特に結晶型がアナターゼ型である TiO_2 を用いると、高い光触媒性能と、膜形成時の高い硬化促進性能を得ることができる。しかも成膜後に光触媒性能が短時間で
15 発現すると共に、この光触媒性能が長期間維持される。

尚、光触媒としては、 TiO_2 のみを配合しても良いが、 TiO_2 に加えて、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガン、酸
20 化コバルト、酸化ロジウム、酸化ニッケル、酸化セニウム等の単金属酸化物や、チタン酸ストロンチウム等のような、他の光触媒から選択される少なくとも一種を併用してもよい。また、チタンアルコキシドのような最終的に光触媒の性質を有するものの原料となるものを配合しても良い。

TiO_2 を組成物中に配合するにあたっては、粉末、微粒子粉末、溶液分散
25 ソル粒子等、組成物中に分散可能であれば、いかなる形態のものを配合しても良い。溶液分散ソル粒子等のソル状のもの、特にpH7以下のソル状のものを配合する場合は、膜形成時の硬化をより短時間で進行させることができ、利便性に優れる。このようなソル状の TiO_2 を配合する場合に使用される分散媒は、 TiO_2 の微粒子を均一に分散させることができるものであれば特に制限されず、水

系、非水系のいずれの溶剤を用いてもよい。

水系の溶剤としては、例えば、水単独のほか、親水性有機溶剤であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪酸アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体類；シアセトンアルコール等のうちの少なくとも一種と水との混合分散媒を用いることができる。特に、水-メタノール混合分散媒を用いると、 TiO_2 微粒子の分散安定性に優れ、且つ塗布後の分散媒の乾燥性に優れる点で好ましい。また、このような水系のゾルを用いると、このゾル状の TiO_2 を加水分解性オルガノシランの加水分解のための酸性触媒としての機能を兼ねさせることもできる。

一方、非水系の溶剤としては、例えば、上記の混合分散媒に使用される親水性有機溶剤や、トルエン、キシレン等の疎水性有機溶媒等の少なくとも一種を用いることができる。特に、メタノールを用いると、光触媒微粒子の分散安定性に優れ、且つ塗布後の分散媒の乾燥性に優れる点で好ましい。

本発明の必須成分である SiO_2 としては、例えば、粉体状のものや、ゾル状の形態のもの（コロイダルシリカ）を使用することができる。コロイダルシリカとしては、例えば、水分散性コロイダルシリカ、あるいはアルコール等の非水系の有機溶剤分散性コロイダルシリカを使用できる。一般に、このようなコロイダルシリカは固形分としてはシリカを20～50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。

水分散性コロイダルシリカを用いる場合は、この水分散性コロイダルシリカ中に分散媒として存在する水を加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解に使用することができる。すなわち、本発明の組成物の調製時に、加水分解性オルガノシランと水分散性コロイダルシリカとを配合すると、分散媒である水は加水分解性オルガノシランを加水分解してシリコーン樹脂を生成させるために使用される。配合される水分散性コロイダルシリカ中の水分量は、加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解に使用される水の使用量に加算される。水分散性コ

ロイダルシリカは、通常、水ガラスから得られるが、市販品として容易に入手することができる。

有機溶媒分散性コロイダルシリカは、前記した水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することで容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも、市販品として容易に入手できる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体類；並びにジアセトンアルコール等といった、親水性有機溶媒を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独又は二種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等を一種又は二種以上を用いることができる。

コロイダルシリカを分散媒中に均一に分散させる方法としては、例えば、ホモジナイザー、ディスパー、ペントシェイカー、ビーズミル等の通常の分散法を採用することができる。

本発明の組成物が塗布される基材には特に制限はなく、有機、無機の材質を問わず種々の基材に組成物を塗布して被膜を形成することができる。例えば、基材として、プラスチック、ガラス、金属等や、ガラスに金属膜を形成したミラー等を挙げることができる。ミラーについては、金属膜の表面に本組成物の被膜を形成する場合と、ガラスの表面に本組成物の被膜を形成する場合がある。

これらの基材には、組成物の塗布に先だって、均一な被膜形成のためや、被膜の密着性の向上のために、前洗浄を施しておくことが好ましい。この前洗浄の方法としては、アルカリ洗浄、フッ化アンモニウム洗浄、プラズマ洗浄、UV洗浄等が挙げられる。

基材への組成物の塗布方法としては、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、

浸漬（ディッピング又はディップコートともいう）、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、バーコート等の既存の方法を適宜採用することができる。

5 得られた塗膜を必要に応じて加熱することにより組成物中においてシリコーン樹脂の縮重合反応が進行し、組成物の硬化被膜が得られる。このとき、室温から200℃の範囲の比較的低温で成膜を行える。したがって、本発明の光触媒含有シリコーン樹脂組成物をコーティング材組成物として使用する場合は、組成物を基材に塗布し、従来に比べてより低い温度で乾燥／硬化することで被膜を形成することができるので、従来は使用できなかった比較的耐熱性が乏しい材料を
10 基板として使用することが可能になり、基材を構成する材料の選択自由度が増すという格別の長所がある。

（実施例）

以下、本発明を実施例によって詳述するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、以下の記載において、特に断らない限りは「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」をそれぞれ示す。また、分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）東ソー株式会社製の「HLC8020」を用い、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値から求めた。

〔実施例1〕

20 テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水18部及び0.01mol/Lの塩酸18部を混合し、ディスパーを用いて十分に混合した。次いで、得られた液を60℃の恒温槽中にて2時間加熱することにより重量平均分子量が950のシリコーン樹脂を得た。このシリコーン樹脂に、 TiO_2 として酸化チタン水ゾル（固形分量：21%、平均粒子径：60nm）、Zr元素含有化合物として $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 、 SiO_2 粒子としてシリカ
25 メタノールゾル（平均粒子径：50nm）をそれぞれ配合した。

このときの酸化物換算による各成分の配合重量比は、（ TiO_2 重量）：（Zr元素含有化合物重量）：（シリコーン樹脂重量）：（ SiO_2 粒子重量）＝1：0.05：1：0.5とした。これを、全固形分が5%となるようにメタノールで希釈して、第1実施例の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。

得られた組成物を調製後1時間放置してから、スピコートにてガラス基材上に塗布し、100℃で10分間焼成してコーティング膜を形成した。

〔実施例2〕

Zr元素含有化合物としてZr(OC₄H₉)(C₅H₇O₂)(C₆H₉O₃)
5 ₂を用いた以外は、実施例1と同様にして実施例2の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例3〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) :
10 (SiO₂粒子重量) = 1 : 0.01 : 1 : 0.5とした以外は、実施例1と同様にして実施例3の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例4〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) :
15 (SiO₂粒子重量) = 1 : 0.1 : 1 : 0.5とした以外は、実施例1と同様にして実施例4の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例5〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) :
20 (SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 1.35 : 0.15とした以外は、実施例1と同様にして実施例5の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例6〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) :
25 (SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 0.5 : 1とした以外は、実施例1と同様にして実施例6の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例7〕

シリコン樹脂としてテトラエトキシシランを用いた以外は、実施例1と同

様にして実施例7の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例8〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコーン樹脂重量) :
5 (SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 0.5 : 0.25とした以外は、実施例1と同様にして実施例8の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例9〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコーン樹脂重量) :
10 (SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 3 : 1.5とした以外は、実施例1と同様にして実施例9の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔実施例10〕

SiO₂粒子としてシリカ水ゾル（平均粒子径100nm）を用いた以外は、
15 実施例1と同様にして実施例10の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔比較例1〕

Zr元素含有化合物を配合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして比較例1の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基
20 材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔比較例2〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコーン樹脂重量) :
(SiO₂粒子重量) = 1 : 0.2 : 1 : 0.5とした以外は、実施例1と同様
にして比較例2の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物を用いて
25 ガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔比較例3〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコーン樹脂重量) :
(SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 1.4 : 0.1とした以外は、実施例1
と同様にして比較例3の光触媒含有シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物を

用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔比較例4〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) :
(SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 0.3 : 1.2とした以外は、実施例1
5 と同様にして比較例4の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔比較例5〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) :
(SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 0.2 : 0.1とした以外は、実施例1
10 と同様にして比較例5の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

〔比較例6〕

(TiO₂重量) : (Zr元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) :
(SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 7 : 3.5とした以外は、実施例1と同
15 様にして比較例6の光触媒含有シリコン樹脂組成物を得た。この組成物を用いてガラス基材上に実施例1と同様にして被膜を形成した。

実施例1～10および比較例1～6で得られた被膜の各々に関して、以下の評価を実施した。

1. 外観評価

20 被膜のヘーズ（曇価）を、JIS K7105 6.4に準拠して求めた。

2. 光触媒性評価

被膜を形成した直後に、紫外線（波長365nm）を3mW/cm²で10時間被膜に照射し、この照射後の被膜表面における水の接触角を測定した。

3. 耐摩耗性

25 JIS K7204に準じたテーバ摩耗加工を被膜に行った。すなわち、テーバー式摩耗試験機（安田精機製作所製）を用い、摩耗輪「CS-10F」にて250g（2.45N）荷重、100回転の条件でテーバ摩耗加工を行った。この摩耗加工前後の被膜表面のヘーズ（曇価）をJIS K7105 6.4に準拠して求めた。また、前記の外観評価において求めたテーバ摩耗加工前のヘーズ

と、耐摩耗性の評価において求めたテーパー摩耗加工後のヘーズの差（ヘーズ差）を求めた。

4. 耐アルカリ試験

被膜を1 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液中に6時間浸漬し、その後乾燥

5 して被膜の状態を観察した。

上記した評価1～4の結果を表1に示す。

表1

	外観 (ヘーズ:%)	光触媒性 (°)	体摩耗性 (ヘーズ差:%)	耐アルカリ性
実施例1	0.2	<5	1.0	変化なし
実施例2	0.2	<5	1.2	変化なし
実施例3	0.1	<5	0.5	変化なし
実施例4	0.7	<5	0.8	変化なし
実施例5	0.1	<5	5.2	変化なし
実施例6	0.5	<5	8.9	白化
実施例7	0.2	<5	0.8	変化なし
実施例8	0.6	<5	10.8	白化
実施例9	1.2	<5	0.5	変化なし
実施例10	1.5	<5	2.8	白化
比較例1	5.8	23.5	剥離	剥離
比較例2	5.4	<5	1	変化なし
比較例3	0.3	28.3	0.9	変化なし
比較例4	3.2	18.4	剥離	剥離
比較例5	6.2	<5	剥離	剥離
比較例6	0.3	23.1	0.8	変化なし

実施例1～10の被膜は、100℃の温度で焼成したにもかかわらず、優れた光触媒作用を示すとともに、ヘーズ（曇り）の小さい良好な外観を有すること

がわかる。また、いずれの実施例においても、耐摩耗性試験および耐アルカリ性試験後に被膜の剥離は認められなかった。

実施例 1～10 と比較例 1～6 との間での被膜特性の比較は、 TiO_2 、 Zr 元素含有化合物、加水分解性シリコン樹脂および SiO_2 粒子を含有する Si 元素含有化合物が組成物中に含まれていても、それらの配合比が本願発明において定義される範囲内になれば、被膜特性に顕著な差異が生じることを示している。

産業上の利用の可能性

10 TiO_2 、 Zr 元素含有化合物、加水分解性シリコン樹脂および SiO_2 粒子を含有する Si 元素含有化合物を所定の配合量で配合してなる本発明の光触媒含有シリコン樹脂組成物によれば、室温から約 200°C の比較的低い温度で乾燥／硬化させることができるとともに、得られた皮膜は高い光触媒性、親水性、耐久性および耐アルカリ性を発揮する。また、透明性の高い被膜が得られる
15 ので、被膜形成後においても基材の外観を損なうことが少ない。

このように、本発明の組成物を使用すれば、従来と少なくとも同等の光触媒性能を維持しつつ、従来は使用できなかった比較的耐熱性が乏しい材料を基板として使用することが可能になるので、基材を構成する材料の選択自由度が増し、光触媒作用を有する被膜の用途拡大が期待される。

請求の範囲

1. TiO_2 と、 Zr 元素含有化合物と、加水分解性シリコン樹脂および SiO_2 粒子を含有する Si 元素含有化合物とを含む光触媒含有シリコン樹脂組成物であって、 Zr 元素含有化合物の酸化物換算での含有量が1重量部の TiO_2 に対して0.005～0.1重量部であり、 Si 元素含有化合物の酸化物換算での配合量が1重量部の TiO_2 に対して0.5～6.0重量部であり、 SiO_2 粒子の含有量が酸化物換算での1重量部の加水分解性シリコン樹脂に対して0.1～3重量部である。
10
2. 請求項1の組成物において、
上記 Zr 元素含有化合物の含有量は、0.005～0.02重量部である。
15
3. 請求項1の組成物において、
上記 SiO_2 粒子は、平均粒子径60nm以下のコロイダルシリカを含む。
20
4. 請求項1の組成物を加熱硬化させて得られる硬化被膜。
5. 請求項1の組成物を加熱硬化させて得られる硬化被膜を有する被覆品。